

Rec'd PCT/PTO 09 DEC 2004

REC'D 15 AUG 2003

WIPO PCT

CT/JP03/08366

10/518153

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月 1日

出願番号  
Application Number: 特願 2002-191751

[ST. 10/C]: [JP 2002-191751]

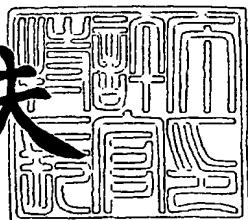
出願人  
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 M020402  
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願  
【提出日】 平成14年 7月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B23K 35/26  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所金属材料研究室内  
【氏名】 中原 祐之輔  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社  
総合研究所金属材料研究室内  
【氏名】 二宮 隆二  
【特許出願人】  
【識別番号】 000006183  
【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100078499  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 光石 俊郎  
【電話番号】 03-3583-7058  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100074480  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 光石 忠敬  
【電話番号】 03-3583-7058

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100102945

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 康幸

【電話番号】 03-3583-7058

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100120673

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 松元 洋

【電話番号】 03-3583-7058

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 020318

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スズ-銀系無鉛はんだ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛を含まないスズ-銀系無鉛はんだであって、

亜鉛 (Zn) 又は、亜鉛 (Zn) とインジウム (In) との添加元素を含むことを特徴とするスズ-銀系無鉛はんだ。

【請求項2】 請求項1において、

上記添加元素が亜鉛とインジウムとの場合、上記インジウム (In) の添加量が10重量%未満であり、上記亜鉛 (Zn) の添加量が0.1～1.0重量%であり、残部がスズと銀であることを特徴とするスズ-銀系無鉛はんだ。

【請求項3】 被接合体同志を接合する接合構造において、

請求項1又は2のはんだを用いたことを特徴とする接合構造。

【請求項4】 請求項3において、

被接合体の表面に無電解めっき層を設けたことを特徴とする接合構造。

【請求項5】 請求項4において、

上記無電解めっき層がNi-Pめっきであることを特徴とする接合構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は鉛を含まないスズ-銀系無鉛はんだに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年エレクトロニクスの進歩によって電気機器の小型化や高機能化を行うために、電子デバイスの狭ピッチ化が進んでいる。

これに伴い、微細ピッチに選択析出が可能かつ均一な皮膜が得られる無電解Ni-Pめっきが電子実装およびパッケージング技術に適用されている。

【0003】

一方で、近年の地球環境問題から鉛を構成元素として含まないはんだの鉛フリー化が急速に進んでおり、諸特性を考慮するとSn-Ag系はんだが最も実用化

に近いと考えられている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

近年、BGA (Ball Grid Array)に2元素のSn-3.5Agはんだが使用され始めているが、該Sn-3.5Agと無電解Ni-Pめっきを施した界面において、接合初期強度が低いという問題点及び熱処理により継手強度が低下するという問題点がある。

#### 【0005】

一方で上記Sn-3.5Agは融点が高いため、熱の影響による部品の破損を生じることが、近年の実装評価において、判明している。

Sn-3.5Agの融点を有効に下げる元素としてIn添加が検討されている。

#### 【0006】

Inの添加では、はんだ自体の機械的性質をほとんど変化させることなく、In添加は注目されているが、In添加量が増えると、無電解Ni-Pめっきの接合界面において、初期強度の低下及び5%以上の添加量では、熱処理により継手強度の低下が著しくなるという問題がある。

#### 【0007】

そこで、本発明では、Sn-3.5Agと無電解めっきとの接合界面における初期の強度改善及び熱処理後も強度が低下することなく安定しているスズ-銀系無鉛はんだを提供することを目的とする。

また、本発明では、Sn-3.5Ag-xInと無電解めっきとの接合界面における初期の強度改善及び熱処理後も強度が低下することなく安定しているスズ-銀系無鉛はんだを提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、スズ-銀系はんだ組成に亜鉛を少量添加することで、無電解Ni-Pめっきの界面との継手強度及び界面反応層の変化について効果があることを知見し、本発明を完成させ

た。

### 【0009】

かかる知見に基づく本発明の第1の発明は、鉛を含まないスズ-銀系無鉛はんだであって、

亜鉛 (Zn) 又は、亜鉛 (Zn) とインジウム (In) との添加元素を含むことを特徴とするスズ-銀系無鉛はんだにある。

### 【0010】

第2の発明は、第1の発明において、

上記添加元素が亜鉛とインジウムとの場合、上記インジウム (In) の添加量が10重量%未満であり、上記亜鉛 (Zn) の添加量が0.1~1.0重量%であり、残部がスズと銀であることを特徴とするスズ-銀系無鉛はんだにある。

### 【0011】

第3の発明は、被接合体同志を接合する接合構造において、

第1又は2の発明のはんだを用いたことを特徴とする接合構造にある。

### 【0012】

第4の発明は、第3の発明において、

被接合体の表面に無電解めっき層を設けたことを特徴とする接合構造にある。

### 【0013】

第5の発明は、第4の発明において、

上記無電解めっき層がNi-Pめっきであることを特徴とする接合構造にある。

### 【0014】

#### 【発明の実施の形態】

次に本発明に係るスズ-銀系無鉛はんだの実施の形態を説明するが、該実施の形態は本発明を限定するものではない。

### 【0015】

本発明のスズ-銀系無鉛はんだは、鉛を含まないスズ (Sn) - 銀 (Ag) 系無鉛はんだであって、亜鉛 (Zn) 又は、亜鉛 (Zn) とインジウム (In) と添加元素を含むものである。

## 【0016】

ここで、スズ-銀系無鉛はんだとは、銀を3~3.5重量%配合し、残部をスズ(Sn)としたものをいう。なお、スズに銀3.5重量%を配合するはんだをSn-3.5Agと記す。

## 【0017】

本発明では、上記スズ-銀系無鉛はんだに対して、亜鉛(Zn)を所定量配合するか、又は亜鉛(Zn)とインジウム(In)とを所定量配合するものである。

## 【0018】

ここで、上記添加元素として亜鉛(Zn)を選択した場合には、亜鉛(Zn)の添加量は0.1~1.0重量%とするのが好ましい。

これは、亜鉛の添加量が0.1重量%未満であると、継手強度の低下が大きくなるので好ましくなく、一方、亜鉛の添加量が1.0重量%を超えて添加する場合には、ぬれ性が低下し、好ましくないからである。

## 【0019】

特に好適な配合のはんだは、Sn-3.5Ag-0.5Znである。

## 【0020】

また、上記添加元素として亜鉛(Zn)とインジウム(In)とを選択した場合には、亜鉛(Zn)とインジウム(In)の添加量は、それぞれ上記亜鉛(Zn)の添加量が0.1~1.0重量%であり、インジウム(In)の添加量が1.0重量%未満であり、残部をスズと銀としている。

これは、インジウムの添加量を1.0重量%までに検討したのは、インジウムの添加量はコスト面及びはんだ付性の面から1.0重量%以下とするのが好ましいからである。

なお、亜鉛の添加を限定するのは、亜鉛単独で添加する場合と、同様に、亜鉛の添加量が0.1重量%未満であると、継手強度の低下が大きくなるので好ましくなく、一方、亜鉛の添加量が1.0重量%を超えて添加する場合には、ぬれ性が低下し、好ましくないからである。

## 【0021】

本発明のはんだからなるはんだ合金を用い、被接合体同志を接合する接合層に用いることで、接合構造の接合強度が向上するものとなる。

#### 【0022】

特に、被接合体に無電解めっき層を設けた場合においても、従来に比べてその強度の低下がみられないものとなる。

#### 【0023】

ここで、上記無電解めっきとしてはめっき層の種類を特に限定するものではないが、特にNi-Pめっきに対して有効である。

#### 【0024】

##### 【実施例】

次に本発明に係るスズ-銀系無鉛はんだの好適な実施例について説明するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【0025】

使用するはんだ合金は、下記配合のはんだ粉を300°Cで溶融後、室温金型に鋳造し作製した。

#### 【0026】

評価に使用したはんだ組成を以下に示す。

組成1：「Sn-3.5Ag」

組成2：「Sn-3.5Ag-0.5Cu」

組成3：「Sn-3.5Ag-1Zn」，

組成4：「Sn-3.5Ag-(3, 4, 5, 6, 7, 8, 10)In」

組成5：「Sn-3.5Ag-8In-(0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1)Zn」

#### 【0027】

図1に示すような被接合体11にはCu板(10×30×1mm)を用い、該Cu板に無電解Ni-Pめっき層12(めっき厚：約5μm程度)を行ったもの用いた。

#### 【0028】

継手試験片は図1に示すように、2枚の被接合体11を2つのはんだ薄片(2×2×0.1mm)13を用いて250°C-40sの条件によってホットプレート

上で接合した。

#### 【0029】

接合した試料は、100°C, 125°C, 150°Cの各温度で1000時間まで熱処理を行い評価した。

#### 【0030】

また継手強度はインストロン型試験機を用いて測定し、測定条件は室温、クロスヘッド速度10mm/min、n=5とした。

#### 【0031】

また接合界面の観察には、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いた。

#### 【0032】

反応層の厚さはSEMの観察写真から10点を測定し平均した。

#### 【0033】

[実施例1]

[組成1～3の継手強度]

上記組成1:Sn-3.5Ag, 組成2:Sn-3.5Ag-0.5Cu, 組成3:Sn-3.5Ag-1Znの継手強度評価結果について以下に示す。

#### 【0034】

組成1:Sn-3.5Ag, 組成2:Sn-3.5Ag-0.5Cu, 組成3:Sn-3.5Ag-1Znの接合初期及び100°C, 125°C, 150°Cで1000時間熱処理後の継手強度、さらに接合初期と熱処理後から求めた継手強度の低下率を「表1」に示す。

#### 【0035】

【表1】

## Sn-3.5Ag, Sn-3.5Ag-0.5Cu, Sn-3.5Ag-1Znの継手強度評価結果

	熱処理温度 (°C)	初期	1000時間	低下率(%)
Sn-3.5Ag	100	35.73	33.73	5.6
	125	35.73	32.96	7.8
	150	35.73	30.80	13.8
Sn-3.5Ag-0.5Cu	100	37.56	34.28	8.7
	125	37.56	31.37	16.5
	150	37.56	29.80	20.7
Sn-3.5Ag-1Zn	100	37.07	36.81	0.7
	125	37.07	34.90	5.9
	150	37.07	34.08	8.1

## 【0036】

組成1：Sn-3.5Ag, 組成2：Sn-3.5Ag-0.5Cu, 組成3：Sn-3.5Ag-1Znの初期強度を比較すると、Cu, Zn添加することにより、4～5%向上させることができた。

低下率では全ての熱処理温度において、Zn添加はんだが最も低い値となっていた。

もっとも過酷な条件である150°Cの熱処理条件で、Sn-3.5Agで14%、Sn-3.5Ag-0.5Cuで21%、Sn-3.5Ag-1Znで8%の継手強度低下があり、Zn添加により継手強度低下防止効果が得られた。

## 【0037】

## [組成1～3の反応層の変化]

組成1：Sn-3.5Ag, 組成2：Sn-3.5Ag-0.5Cu, 組成3：Sn-3.5Ag-1Znの反応層の評価について示す。

一般にSn-Ag系はんだと無電解Ni-Pめっき界面においては、Ni-Sn系反応層とP-濃縮層が形成される。それら反応層の100, 125, 150°Cで熱処理した時の熱処理時間の平方根に対する反応層厚さの変化を図2～4、

図5～7に示す。

【0038】

図2～4、図5～7に示す結果より、直線的に成長していることから反応層の成長は、拡散律速にしたがっていると考えられる。

【0039】

特に、図4及び図7にそれぞれ示すように、組成3のZn添加により両反応層の成長が抑制されていることが明らかとなった。

【0040】

【実施例2】

【組成4の継手強度】

次に、上記組成4：Sn-3.5Ag-(3, 4, 5, 6, 7, 8, 10)Inの継手強度評価結果について以下に示す。

【0041】

各In添加量のはんだの接合初期と100°C-1000時間の継手強度、さらに低下率を「表2」に示す。

【0042】

【表2】

Sn 3.5Ag-xInの継手強度評価結果

In添加量(%)	初期	1000時間	低下率(%)
0	35.73	32.92	7.9
3	36.87	35.20	4.5
4	36.50	33.79	7.4
5	36.25	28.55	21.2
6	34.57	19.96	42.3
7	34.09	18.41	46.0
8	29.20	13.03	55.4
10	24.48	15.40	37.1

【0043】

表2に示すように、接合初期の継手強度は I<sub>n</sub> 添加量が 8 %以上で低下していた。100°C-1000時間の熱処理によって、S<sub>n</sub>-3.5 A g-4 I<sub>n</sub>では劣化は見られないが、5 %以上の I<sub>n</sub> 添加量では継手強度の低下が大きくなり、S<sub>n</sub>-3.5 A g-8 I<sub>n</sub>で最大 55 %の低下が見られた。

#### 【0044】

組成4：S<sub>n</sub>-3.5 A g-x I<sub>n</sub>の反応層の評価

図8及び図9に S<sub>n</sub>-3.5 A g-(0, 4, 6, 8) I<sub>n</sub>の100°Cで熱処理した時の反応層厚さの変化を示す。

#### 【0045】

これより、I<sub>n</sub>の4 %添加はんだでは反応層の成長は S<sub>n</sub>-3.5 A g とほぼ同等であるが、I<sub>n</sub>の6 %、及び8 %添加はんだでは大きく反応層が成長していた。

#### 【0046】

I<sub>n</sub>添加における反応層の評価結果は、熱処理後の強度低下結果と対応しており、反応層成長と継手強度低下は大きく関係していると考えられる。

#### 【0047】

組成4：S<sub>n</sub>-3.5 A g-8 I<sub>n</sub>-(0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1) Z<sub>n</sub>の継手強度評価

最も継手強度低下の大きかった S<sub>n</sub>-3.5 A g-8 I<sub>n</sub>に対し、S<sub>n</sub>-3.5 A g-1 Z<sub>n</sub>の継手強度評価において、熱処理による強度低下防止効果のあった Z<sub>n</sub>添加について検討した。

#### 【0048】

その結果を表3に示す。

#### 【0049】

【表3】

## Sn-3.5Ag-8In-xZnの継手強度評価結果

Zn添加量(%)	初期	1000時間	低下率(%)
0	29.20	13.03	55.4
0.1	33.68	28.00	16.9
0.3	33.61	30.05	10.6
0.5	34.17	34.30	0.0
0.7	34.24	34.10	0.4
1	35.75	34.99	2.1

## 【0050】

初期強度はZn添加により向上しており、0.1%添加量でも約15%の改善があり、1%添加では約22%の改善効果があった。低下率においては、0.5%以上の添加量によって継手強度低下防止効果が明らかとなったが、0.1%の添加でもZn無添加の場合と較べ効果があった。

## 【0051】

組成5：Sn-3.5Ag-8In-(0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)Znの反応層の評価

100℃で熱処理した時の熱処理時間の平方根に対するSn-3.5Ag-8In-(0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0)Znの反応層厚さの変化を図10及び図11に示す。

## 【0052】

図10及び図11に示すように、直線的に成長していることから反応層の成長は、拡散律速にしたがっていると考えられる。

## 【0053】

Zn無添加のSn-3.5Ag-8Inの両反応層は熱処理により大きく成長しているが、Zn添加により反応層が薄くなる傾向が認められた。

## 【0054】

特にZnの0.5%以上添加量では、ほとんど成長しておらず。この結果は継手

強度の低下防止効果が認められた添加量と同様であった。このことから、継手強度低下防止は界面反応層の成長を抑制することが重要であると考えられる。

#### 【0055】

また、図12にZnの添加量とぬれ性との関係を示す。図12に示すように、Znの添加によりぬれ性が低下することが認められ、ぬれ性を考慮すると、Znの添加量は0.7重量%以下とすることが好ましい。

#### 【0056】

また、Zn添加はんだの接合界面のSEM写真を図13に示す。図13(a)はSn-3.5Ag-8Inの100°C熱処理の1000時間後の結果であり、図13(b)はSn-3.5Ag-8In-1Znの100°C熱処理の1000時間後の結果である。両者の反応層の厚さを比較すると、Znの添加により反応層の成長が抑制され、継手強度の低下防止に寄与することが判明した。

#### 【0057】

以上、実施例に示すように、Sn-Ag系はんだと無電解Ni-Pめっきの継手強度、接合界面での反応層の変化を調査した結果、以下のことが明らかとなった。

#### 【0058】

(1) Sn-3.5AgにZnを添加することにより、初期の継手強度の向上および熱処理による継手強度低下の防止が可能であった。また界面反応層もZn添加により成長が抑制されていた。

#### 【0059】

(2) Sn-3.5Ag-xInの継手強度評価結果、添加量に対し初期強度は8%以上で低下が見られた。100°C-1000時間の熱処理により、5%以上の添加量で継手強度の低下が生じ8%添加のとき最大55%の低下があった。継手強度低下が生じたはんだにおいては、反応層が大きく成長していた。

#### 【0060】

(3) Sn-3.5Ag-8InにZnを添加したとき、Zn添加量に対し初期強度は上昇していた。Zn無添加の時100°C-1000時間の熱処理後、約55%の低下が生じたが、Znを0.5%以上添加することにより継手強度低下を防

止することができた。また、Znを0.1%添加しても継手強度低下を防止できるが、より大きな効果を得るには、0.5%以上の添加が必要である。

#### 【0061】

(4) 100℃の熱処理によりSn-3.5Ag-8Inの反応層が大きく成長していたが、Sn-3.5Ag-8InにZnを0.5%以上添加すると反応層の成長を抑制していた。

#### 【0062】

##### 【発明の効果】

本発明は鉛を含まないスズ-銀系無鉛はんだであって、亜鉛(Zn)又は、亜鉛(Zn)とインジウム(In)との添加元素を含むので、初期の継手強度の向上および熱処理による継手強度低下の防止が可能となる。また界面反応層も亜鉛(Zn)の添加により成長が抑制されていた。

#### 【0063】

本発明によれば、特にめっきがされた被接合体同志を接合する接合構造において、本願発明のはんだを用いることにより、初期継手強度を向上させるので、熱処理により継手強度低下を防止することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

###### 【図1】

継手試験の概略図である。

###### 【図2】

組成1のスズ-銀はんだによるNi-Sn系反応層厚さの変化図である。

###### 【図3】

組成2のスズ-銀-銅はんだによるNi-Sn系反応層厚さの変化図である。

###### 【図4】

組成3のスズ-銀-亜鉛はんだによるNi-Sn系反応層厚さの変化図である。

###### 【図5】

組成1のスズ-銀はんだによるP濃縮層厚さの変化図である。

###### 【図6】

組成1のスズ-銀-銅はんだによるP濃縮層厚さの変化図である。

【図7】

組成1のスズ-銀-亜鉛はんだによるP濃縮層厚さの変化図である。

【図8】

スズ-銀-インジウムはんだによるNi-Sn系反応層厚さの変化図である。

【図9】

スズ-銀-インジウムはんだによるP濃縮層厚さの変化図である。

【図10】

スズ-銀-インジウム-亜鉛はんだによるNi-Sn系反応層厚さの変化図である。

【図11】

スズ-銀-インジウム-亜鉛はんだによるP濃縮層厚さの変化図である。

【図12】

スズ-銀-インジウム-亜鉛はんだによる亜鉛の添加量と、ぬれ性との関係を示す図である。

【図13】

はんだの接合界面のSEM写真である。

【符号の説明】

1 1 被接合体

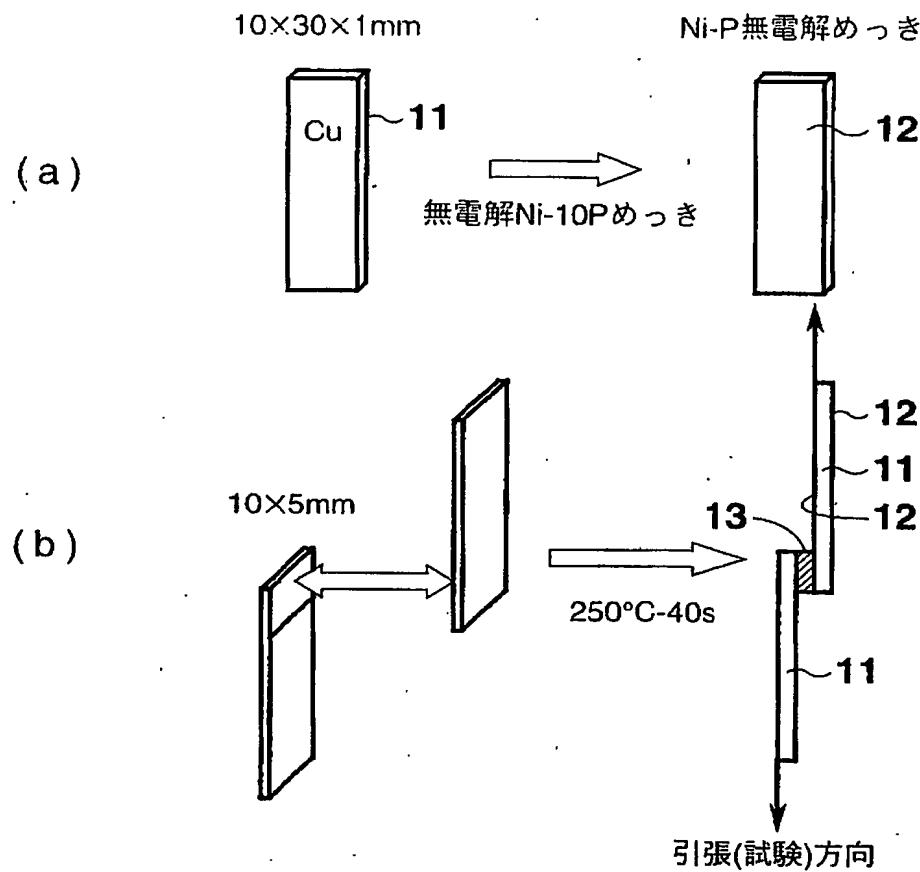
1 2 めっき層

1 3 はんだ薄片

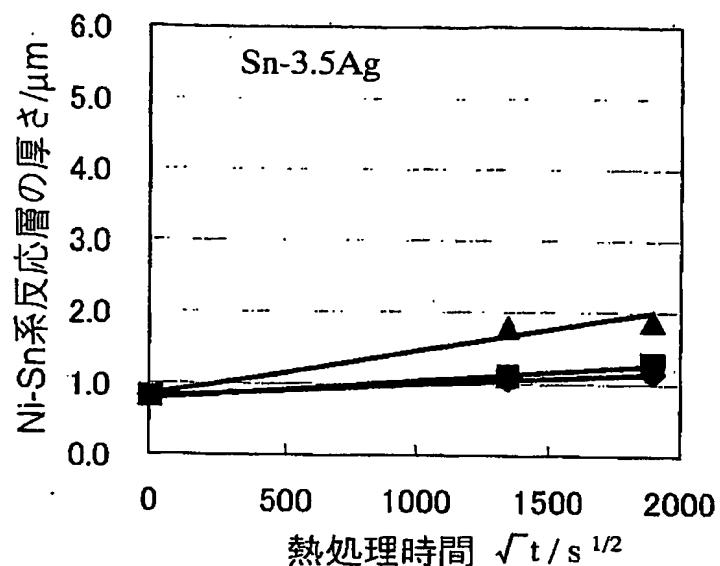
【書類名】

図面

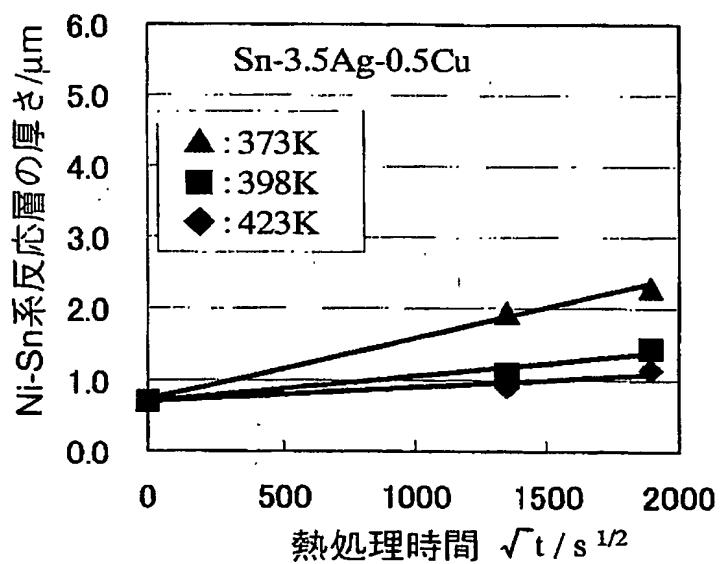
【図1】



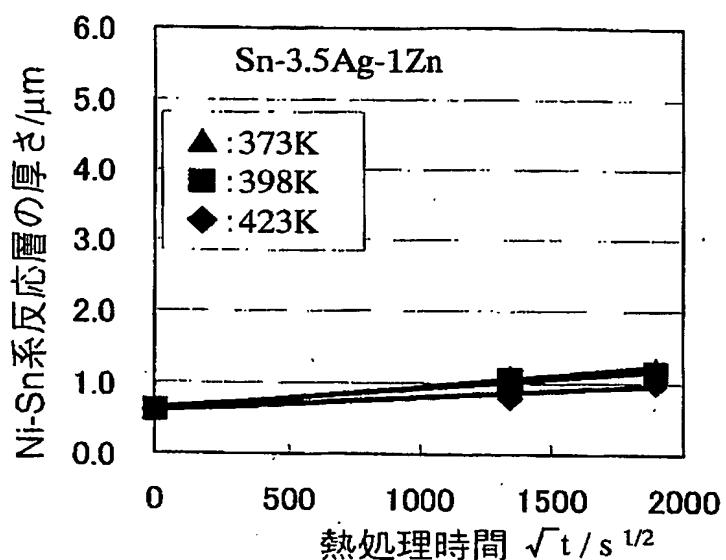
【図 2】



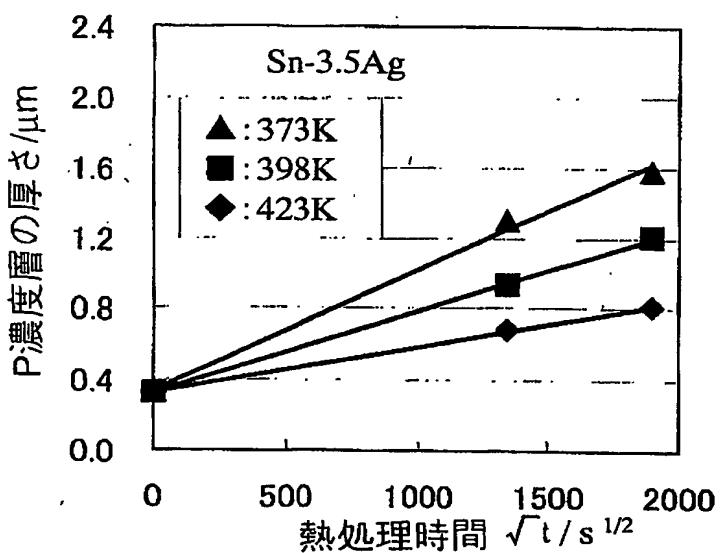
【図 3】



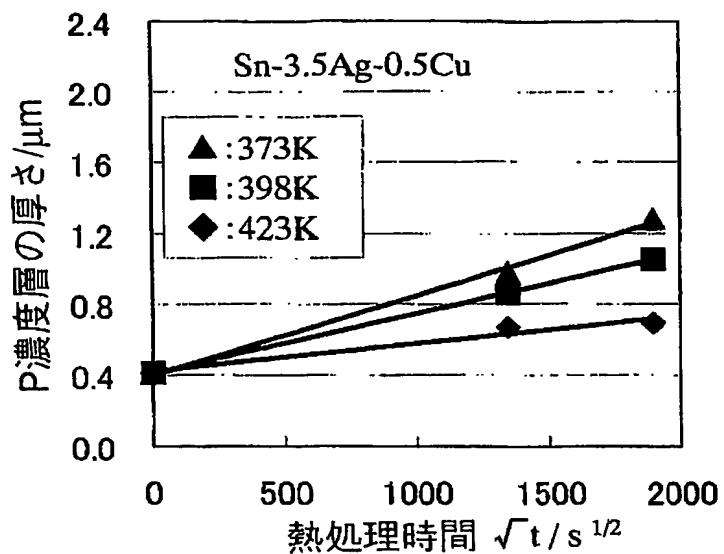
【図4】



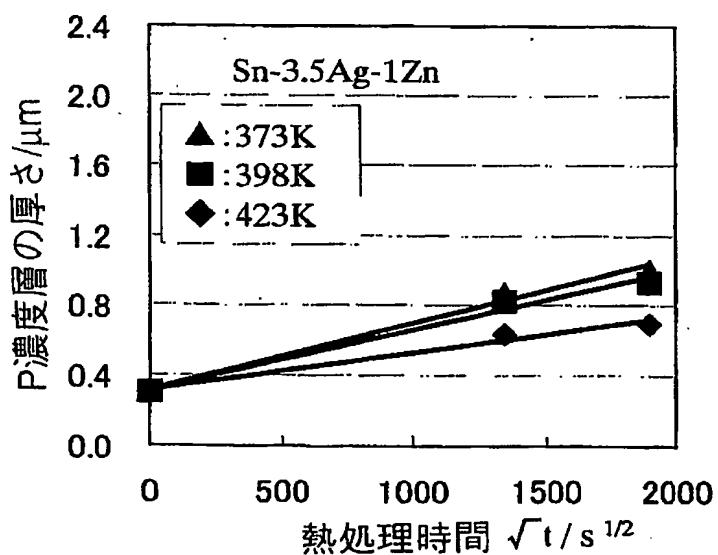
【図5】



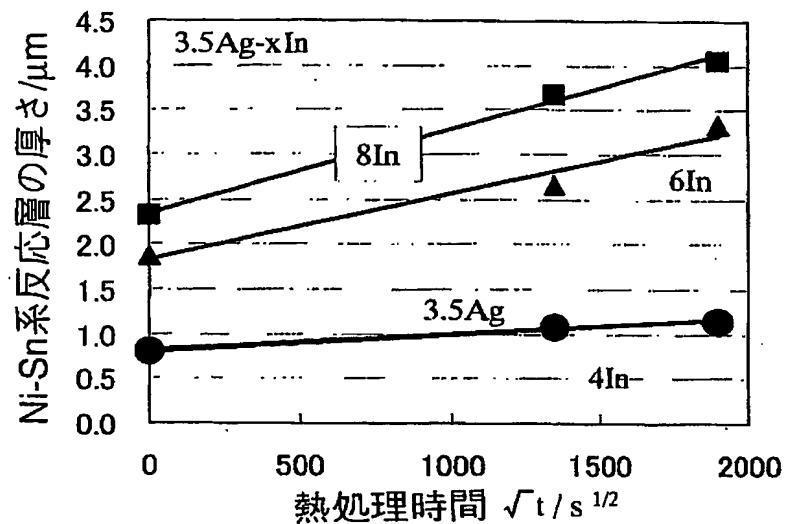
【図 6】



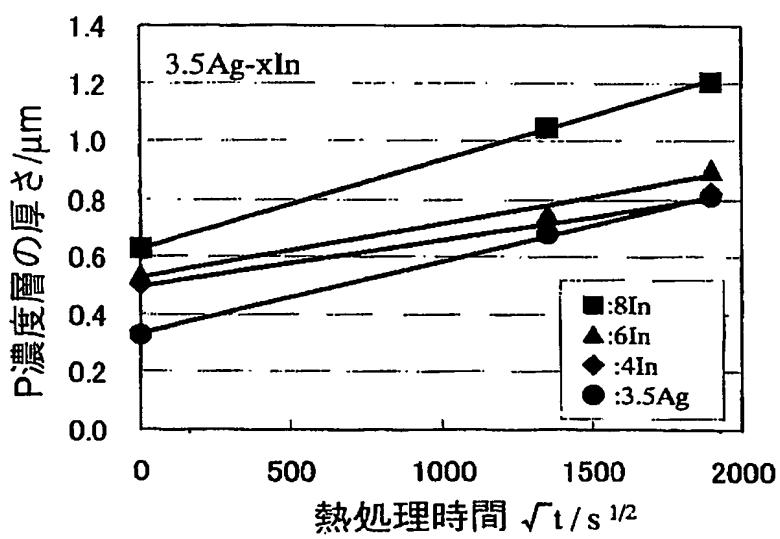
【図 7】



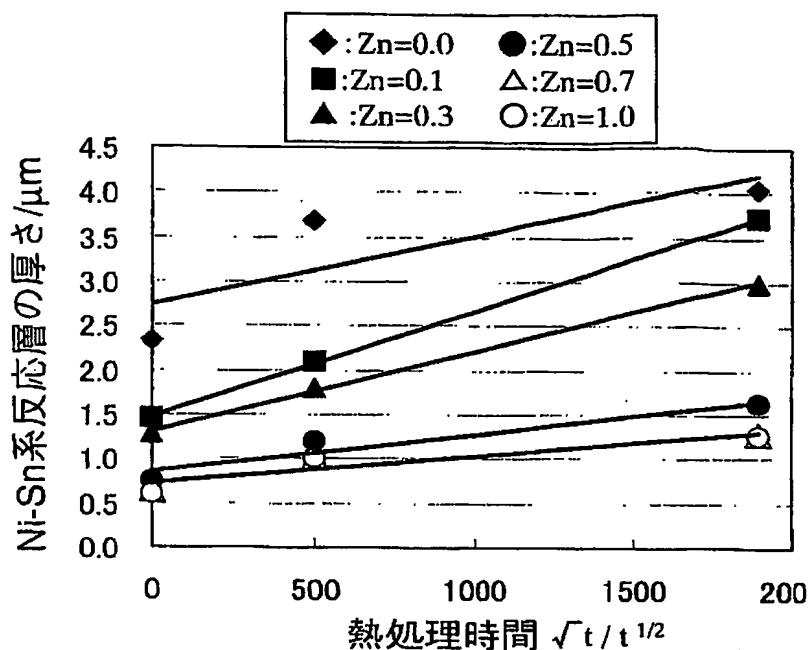
【図 8】



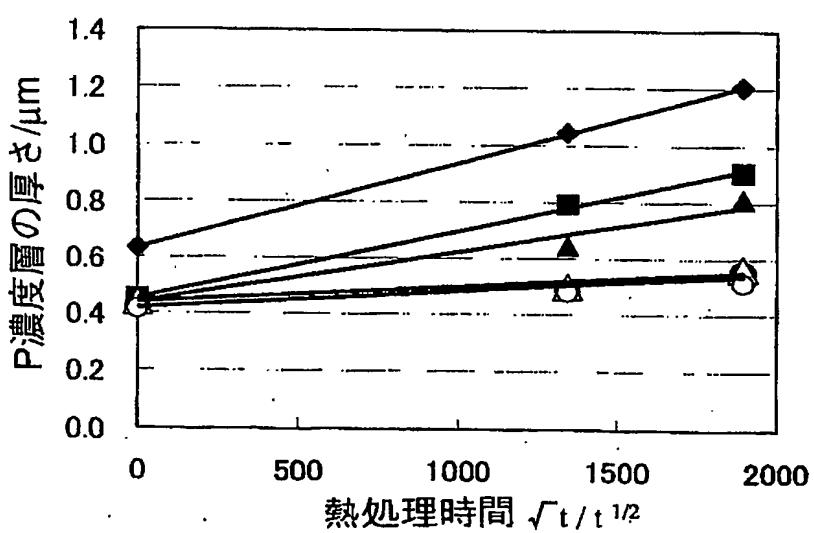
【図 9】



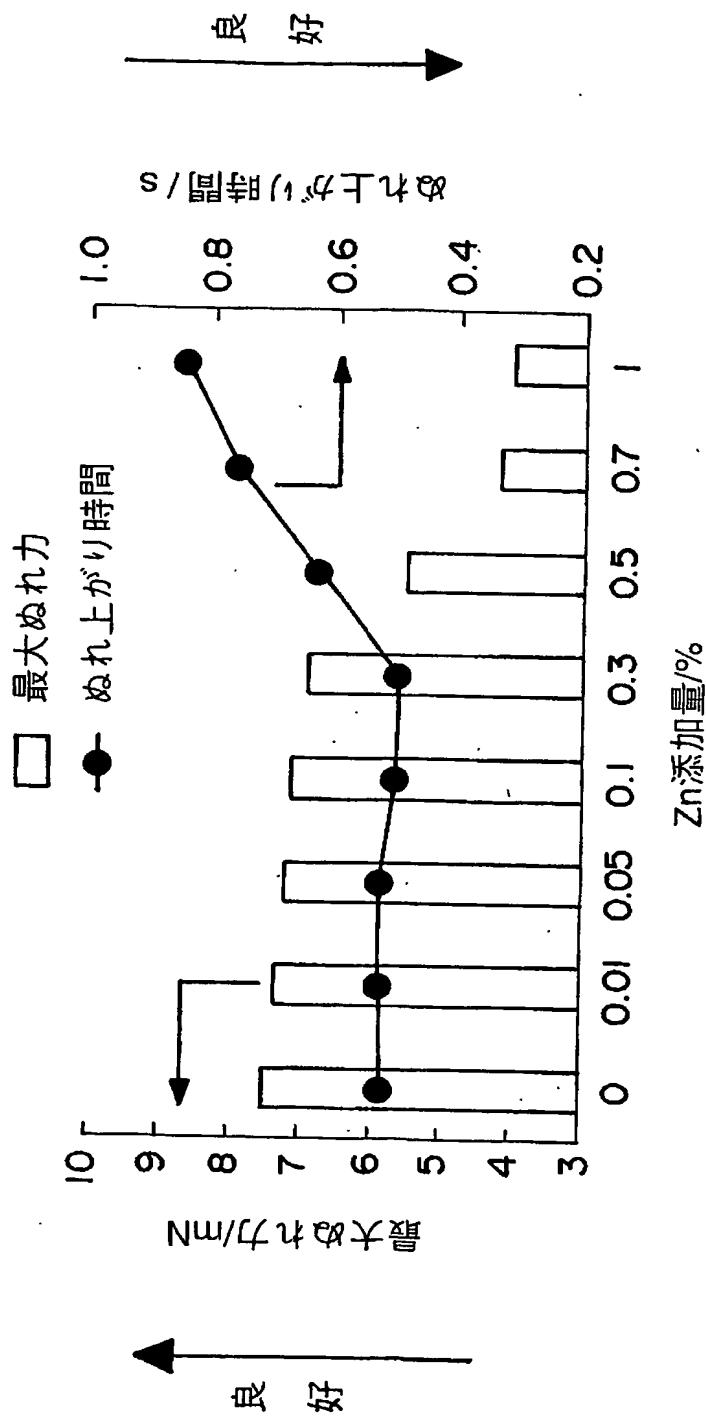
【図10】



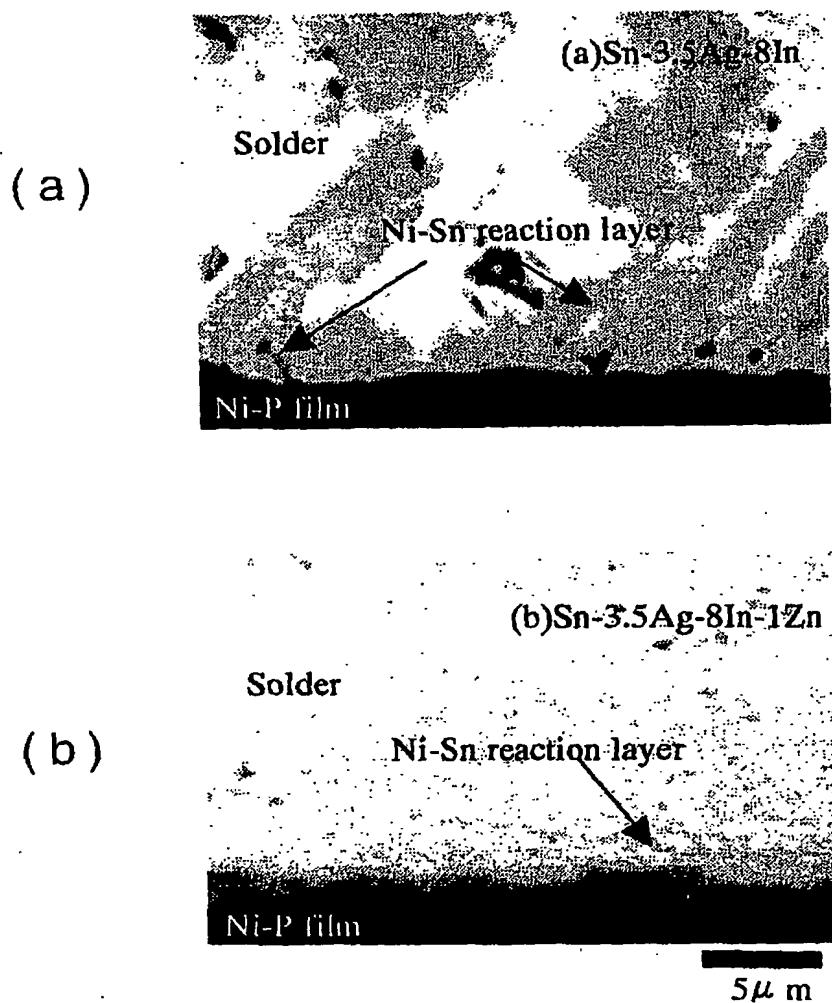
【図11】



【図12】



【図13】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 無電解めっきとの接合界面における初期の強度改善及び熱処理後も強度が低下することなく安定している鉛を含まないスズ-銀系無鉛はんだを提供する。

【解決手段】 本発明スズ-銀系無鉛はんだは、は、鉛を含まないスズ-銀系無鉛はんだであって、亜鉛 (Zn) 又は、亜鉛 (Zn) とインジウム (In) との添加元素を含むものである。

【選択図】 なし

特願 2002-191751

出願人履歴情報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月24日

新規登録

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
三井金属鉱業株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所  
氏 名

1999年 1月12日

住所変更

東京都品川区大崎1丁目11番1号  
三井金属鉱業株式会社